

Translation of Japan Patent Pre-grant Publication No. 2-284979

IPC Code: C09J 7/02

Pre-grant Publication Date 11/22/1990

Kind Code: A

Application No. 01105968

Filing Date 4/24/1989

Title of the Invention: Removable Tacky Body

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject tacky body without leaving tacky fine particles on the surface of an adherend even if application and peeling are repeated for the adherend by using a vinylidene chloride resin film or a substrate having the vinylidene chloride resin film on a support.

CONSTITUTION: The objective tacky body, obtained by coating or applying plural tacky fine particles (e.g. having 5-100 μ m average particle diameter) consisting essentially of an acrylic or methacrylic acid ester to a vinylidene chloride resin film containing $\geq 5\%$ vinylidene chloride as a substrate or a substrate prepared by laminating the above-mentioned vinylidene chloride resin film onto a support at 0.1-30g/m² (expressed in terms of dry weight coating weight and capable of always sufficiently adhering the tacky fine particles to a smooth surface of the vinylidene chloride resin film and eliminating the need for a primer.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-284979

⑬ Int. Cl.⁴

C 09 J 7/02

識別記号

JHT A
JW B

庁内整理番号

7038-4 J
7038-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)11月22日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 再剥離性粘着体

⑯ 特 願 平1-105968

⑰ 出 願 平1(1989)4月27日

⑱ 発 明 者 小 野 清 東京都千代田区九段南2丁目2番4号 ニチバン株式会社
内

⑲ 発 明 者 岸 本 芳 男 東京都千代田区九段南2丁目2番4号 ニチバン株式会社
内

⑳ 出 願 人 ニチバン株式会社 東京都千代田区九段南2丁目2番4号

㉑ 代 理 人 弁理士 津 国 隆 外1名

일본국 특허청(JP)

공개특허공보(A) 平2-284979

재박리성 점착체

명 세 서

1. 발명의 명칭 -재박리성 점착체

2. 특허 청구 범위

기재(基材)상에 (메타)아크릴산 에스테르를 주성분으로 하는 점착성 미소립자를 가지는 재박리성 점착체에 있어서, 그 기재가 염화비닐리덴 수지 필름으로 성립되거나 지지체(支持體)상에 염화비닐리덴 수지 필름을 가지는 것을 특징으로 하는 재박리성 점착체.

3. 발명의 상세한 설명

【 산업상의 이용분야 】

본발명은 재박리성이 우수한 점착체, 즉 점착과 박리를 반복하여 행한 경우에도 피착체 표면에 점착성 미소립자가 잔류하는 일이 없는 재박리성 점착체에 관한 것이다.

【 종래의 기술과 그 과제 】

점착성 미소립자를 구성요소로 사용하는 재박리성 점착 테이프나 시트는 이미 모두 잘 알고 있으나 종래의 재박리성 점착 테이프는 피착체에 첩착(貼着)과 박리를 행한 경우 점착성분이 미소립자가 피착체상에 잔류한다는 문제점을 안고 있었다. 이러한 문제는 피착체가 디아조 감광지일 경우 더욱 현저하게 나타났다.

이같은 문제를 해결하기 위해서 지금까지는 미소립자를 기재에 고착하기 위해 접착구 중량의 1/2 ~ 1/5 정도의 바인더를 사용한 재박리성 점착테이프 등을 사용해 왔다.(예를 들면 서독 특허 제2,417,312호 공보, 實開昭54-60661호 공보 및 實開昭55-42881호).

그러나 이렇게 바인더를 사용한 경우, 미소립자를 완전히 기재에 고착시키지 못했을 뿐 아니라 빠른 속도로 박리시켰을 경우 피착체에 미소립자가 잔류한다는 문제가 있다.

또한 미소립자를 보다 강력히 기재에 고착시키기 위해 아크릴 에멀전형 점착제 등을 바인더로 사용하는 방법도 제시되고 있다.(미국 특허 제3857731호 참조).

그러나 이 방법으로도 미소립자를 완전히 기재상에 고착시키는 일은 불가능했으며 오히려 미소립자 뿐 아니라 바인더로 사용한 점착제까지도 피착체에 잔류해버리는 새로운 문제를 발생시켰다.

바인더를 쓰지 않고 기재상에 형성된 밀칠층 위에 반원구상의 점착성 미소립자를 부착시키는 방법도 발명되었다.(실공소57-57394호 공보 참조). 그러나 이 방법으로는 점착성 미소립자가 반원구상으로 한정되어 있으며 반드시 그 곡면을 외측으로 향하게 하여, 즉 기재와 미소립자의 접촉면적을 보다 크게 설

정한 상태에서 기재에 고착해야 한다.

그래서 본발명자들은 바인더를 쓰지 않고 기재에 점착성 미소립자와 특이한 결합을 하는 밀칠층을 사용하여 접촉면적이 매우 작은 경우에도 기재와 점착성 미소립자를 강력하게 결합시킬 수 있는 방법을 고안하여 特開昭62-143999호 공보로 보고한 바 있다.

그러나 이러한 밀칠층을 사용한 경우에는 밀칠제 사용에 수반되는 여러가지 공정들이 무척 번거롭고 복잡하며 기재가 다공질인 경우(특히 종이)는 밀칠제 용액이 기재의 표면 뿐 아니라 기재 내부까지 침투하므로 밀칠제 용액의 농도를 진하게 해 줄 필요가 있다. 또한 기재가 다공질일 경우, 구상점착제와의 접촉면적이 일반적인 플라스틱 필름의 경우보다 적은 편이며 점착성 미소립자가 고착하기 어렵다는 문제도 가지고 있다.

본발명은 이러한 문제점, 즉 피착체에 침착(貼着)과 박리를 행하였을 경우 점착성 미소립자가 피착체에 잔류한다는 문제점 해결을 그 목적으로 하고 있다.

【 과제 해결수단 】

본발명자들은 이러한 문제점들을 해결하기 위해 연구, 노력한 결과 염화비닐리덴 수지를 기재로 사용하거나 지지체상에 염화비닐리덴 수지 필름을 가지는 기재를 구성했을 때, 염화비닐리덴 수지의 평활한 면에 점착성 미소립자를 양호한 상태로 고착할 수 있어 밀칠제를 사용할 필요가 없고(무용제), 간단히 재박리성 점착체를 얻을 수 있음을 알게 되었다.

즉 본발명의 재박리성 점착체는 기재상에 (메타)아크릴산 에스테르를 주성분으로 하는 점착성 미립자를 갖는 재박리성 점착체에 있어서,

그 기재가 염화비닐리덴 수지 필름으로 구성되거나 지지체상에 염화비닐리덴 수지 필름을 가지는 것을 특징으로 한다.

본발명과 관계있는 기재로는 염화비닐리덴 수지 그 자체로 구성되는 기재, 염화비닐리덴 수지로 구성된 수지층을 지지체상에 적층시킨 기재 등을 들 수 있다.

본발명과 관계있는 염화비닐리덴 수지필름이란 염화비닐리덴을 그 성분으로 하는 공중합체를 함유하고 있는 필름을 말한다. 또한 공중합체의 염화 비닐리덴 함유율은 5% 이상이 바람직하다고 할 수 있다. 함유율이 10% 이상일 경우는 더욱 좋다.

염화비닐리덴 수지는 염화비닐리덴과 함께 모노머 성분으로 염화비닐, 아크릴로니트릴, 아크릴산 에스테르 등을 사용할 수 있다. 염화비닐리덴 이외의 모노머 성분 함유량은 염화비닐리덴 수지 전체의 60~10중량%이다.

염화비닐리덴 수지의 物性으로는 강도가 크고 내수성, 내약품성이 좋으며 가스 등을 통과시키지 않는 것이 바람직하다. 염화비닐리덴 수지는 체질안료나 그의 첨가제 등을 50중량% 이하 함유하고 있어도 된다.

염화비닐리덴 수지 필름을 적층하는 지지체의 재질로는 종이, 천, 부직포 등의 기재에 덧붙여 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리염화비닐, 초산 셀룰로스, 폴리카보네이트, 셀로판, 폴리불화비닐리덴 등의 시트를 들 수 있다.

염화 비닐리덴 수지 필름의 두께는 20~50 μ m가 바람직하다.

지지체상에 염화비닐리덴 수지 필름을 구성하는 방법은 소정의 두께로 염화비닐리덴 수지 필름을 구성할 수 있는 방법이라면 특별한 제한을 두지 않는다. 예를 들면 필름상에 가공한 염화비닐리덴 수지와 지지체의 표면을 비점착화 처리한 열 물 사이로 통과시켜 첩착하는 방법, 지지체상에 영용제 자외선 경화 점착제를 도포하여 염화비닐리덴 수지 필름을 첩부(貼付)한 후 자외선조사를 행하는 방법 혹은 점착제를 도포한 기재상에 밀려나온 염화비닐리덴 수지 필름을 라미네이트하는 방법 등을 사용할 수 있다. 또한 염화비닐리덴을 지지체 위에 두고 열압착하는 것에 의해 염화비닐리덴을 필름화하는 것과 함께

지지체 위에 라미네이트하는 방법도 사용할 수 있다.

본발명의 재박리성 점착체는 이같은 기재상에 (메타)아크릴산 에스테르를 주성분으로 하는 점착성 미소립자를 갖는다.

본발명에 사용되는 점착성 미소립자는 (메타)아크릴산 에스테르로 미국특허 제3, 691, 140호에서와 같은 방법으로 제조할 수 있다.

(메타)아크릴산 에스테르로서는 상온에서 점착성을 가지는 미소립자를 얻기 위해서 유리 전이점 온도가 통상 10°C 이하, 바람직하게는 0°C 이하의 것이 좋다. 이와 같은 (메타)아크릴산 에스테르로는 부틸(메타)아크릴, 이소부틸(메타)아크릴레이트, sec-부틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 펩틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, 테트라데실(메타)아크릴레이트, 헥사데실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있으며 이것들은 단독으로 또는 2종 이상 함께 사용할 수 있다.

또한 미소립자를 점착체로서 사용한 경우 피착체로부터의 박리시에 마치 실을 뽑아내는 것처럼 늘어나는 현상을 일으키면서 점착체가 피착체상에 잔류하지 않도록 하기 위해서 다시 초산비닐, 스티렌, 아크릴로 니트릴, 메타크릴로 니트릴 등을 알킬 에스테르 단량체의 50중량% 이하에서 첨가하는 것이 가능하다.

이 미소립자는 그 평균입자 지름이 $5\sim 100\mu\text{m}$ 정도인 것이 바람직하다. 또 그 형상은 재박리효과를 높이는 것이 목적이므로 구상(球狀)인 것이 바람직하다.

상기의 점착성 미소립자는 기재의 염화비닐리덴 수지 표면에 분도된다. 미소립자의 염화 비닐리덴 수지 표면에의 도포는 미소립자를 n-헥산, n-헵탄, 톨루엔, 크실렌, 초산에틸, 초산부틸, 1, 1, 1-트리클로로 에탄 등의 유기용매 속에 분산시킨 후 나이프 코터, 리벌스를 코터, 그라비아 코터, 스크린 인쇄기에 의한 일반적인 방법 등으로 도포할 수 있다. 이 경우 도포량을 건조중량환산으로 $0.1\sim 30\text{g}/\text{m}^2$, 바람직하게는 $1\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 이 좋다.

이렇게 하여 점착성 미소립자를 도포, 부착시킨 후 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ 에서 30~300초간 건조시킨 후 본발명의 점착체를 얻을 수 있다.

【 작용 】

본발명의 재박리성 점착체는 기재가 염화비닐리덴 수지 필름이거나 또는 지지체상에 염화비닐리덴 수지 필름을 가지고 있으므로 기재표면의 염화비닐리덴 수지와 점착성 미소립자가 바인더를 사용하는 일없이 강하게 결합되어 있다.

이때문에 피착체에 대해 뛰어난 점착성을 보지하고 있음과 동시에 침착, 박리를 반복한 경우, 또한 급격한 박리를 행한 경우에도 점착성 미소립자가 피착체에 잔류하는 일이 전혀 없는 뛰어난 재박리성을 가지고 있다. 따라서 피착체가 플라스틱 등의 투명체인 경우 표면이 더러워지는 일이 없으며 또 피착체가 디아조 감광지 등 종이류일 경우에도 무난하다.

또 본발명의 재박리성 점착체는 필름상의 염화비닐리덴 수지를 기재에 열압착하는 일이 가능하므로 이 경우 용제를 사용하는 경우에 필요한 용제회수장치 등은 필요가 없다.

더우기 기재가 지지체상에 염화비닐리덴 수지 필름을 가지고 있는 경우는 설령 지지체가 다공질이라 하더라도 밀칠체를 사용한 경우와는 달리 기재와 점착구(점착성 미소립자)와의 접촉면적이 증가하고 고찰이 보다 강하게 된다.

본발명의 특징은 염화비닐리덴 수지 필름의 두께가 두꺼울 경우 더욱 잘 나타난다.

다시 말해서 염화비닐리덴 수지는 열가변성 수지이므로 열을 가하면 용융하는, 즉 핫멜트 점착체의 성질을 이용할 수 있다.

예를 들면 종이위에 두꺼운 염화비닐리덴 수지 필름을 열 라미네이트하고 그 위에 점착성 미소립자를

고착시켜면 재박리성 라벨을 얻을 수 있으나 이 라벨을 피착체에 첨부한 후 열을 가하면 염화비닐리덴 수지가 용융하여 점착성 미소립자를 에워싸고 피착체에 대해서는 점착작용을 일으키게 된다. 또 종이기재가 얇은 경우는 염화비닐리덴 수지는 종이 속에도 침투하여 종이 전체에 퍼져 내수성을 지닌 종이기재가 된다. 따라서 미리 종이기재에 문자 등을 써 두어도 물에 젖어 퍼지는 일이 없다. 즉 재박리성 라벨인 동시에 열접착성 내수 라벨이라는 매우 큰 특징이 있는 것이다.

더우기 일반 종이 기재 라벨을 곡률이 큰 피착물에 부착시켰을 경우 종이가 갖는 독특한 성질로 인해 라벨 전체가 떠버리는 문제가 있으나 본발명의 재박리성 점착체 라벨은 곡률이 큰 피착체에 붙여도 라벨의 양끝이 뜨지 않는다고 하는 매우 큰 특징이 있다. 또 아무리 종이 두께가 얇은 경우라도 염화비닐리덴 수지의 영향으로 충분한 강도를 지닐 수 있다. 또한 기재 그 자체로 염화비닐리덴 수지를 사용하여 그 양면에 점착성 미립자를 고착시키면 양면 재박리 점착성을 가지는 열접착성 시트를 얻을 수 있다.

덧붙여 본발명이 점착체는 바인더를 사용하지 않으므로 제조시간의 단축과 제품 원가 절감이 가능하다. 다음은 실시예를 들어 본발명을 상세히 설명한 것이다.

【 실시예 】

■ 실시 예1

(1) 점착성 미소립자 제조

(2) 재박리성 점착체의 제조

20cm×70cm로 두께 100 μ m인 상질지(上質紙)에 같은 크기로 두께 12 μ m의 염화비닐리덴 수지(사란(다우사제))필름을 겹쳐 비점착 표면처리한 열 물간을 통과시켜 라미네이트했다.

이렇게 하여 만들어진 기재의 한면 즉 염화비닐리덴 수지로 이루어진 표면에 (1)에서 제조한 점착성 미소립자를 함유하는 분산액을, 건조시의 점착성 미소립자의 두께, 즉 후도계(Thickness Gauge)로 측정한 두께가 7 μ m가 되도록 스크린 공법으로 도포했다.

그후 100℃에서 1분간 건조시켜 본발명의 점착체 시트를 얻었다.

이상의 과정을 거쳐 점착시트를 슬라이드 글래스 상에 부착시켜 손가락으로 세게 문지르기를 10회 반복한 후 급속히 박리시켰으나 슬라이드 글래스 상에 미소립자는 전혀 남아있지 않았다. 또 슬라이드 글래스 표면은 조금도 더러워지지 않았으며 시험전의 상태와 전혀 다르지 않았다.

또 디아조 감광지를 사용해서 같은 시험을 실시해 보았는데 그 결과 미소립자는 전혀 남지 않았으며 디아조 감광지의 표면층 일부가 약간 벗겨진 정도였다.

■ 실시 예2

두께 20 μ m인 상질지에 두께 60 μ m의 염화비닐리덴 수지(사란F-다우 케미컬사製) 필름을 겹쳐 비점착표면처리한 열 물간을 통과시켜 라미네이트하여 염화비닐리덴 수지 표면을 한쪽 면으로 하는 기재를 얻었다. 이렇게 하여 얻은 기재의 광택이 있는 면, 즉 염화비닐리덴 수지 표면에 실시예1의 (1)에서 제조한 것과 동일한 두께가 5 μ m가 되도록 실시예1과 같이 도포, 건조하여 본발명의 점착체시트를 얻었다.

얻어진 점착체 시트를 24mm×5mm의 크기로 블랭킹(Blanking)하여 재박리성 라벨을 얻었다. 이 라벨에 관하여 실시예1과 같은 시험을 하였더니 실시예1과 마찬가지로 재박리성은 양호하였다. 다음으로 이 라벨을 시판하는 노트 표면에 부착하고 그 위에 180℃의 다리미로 약 1초간 가압한 후 가열하였더니

노트에 접촉하여 표지와 떨어지지 않았다. 또 라벨을 노트 표지에 열을 가하지 않고 부착시킨 상태에서 3~5초간 가압한 후 가열하였더니 라벨이 노트 표지에 접촉됨과 동시에 염화비닐리덴 수지가 라벨 표지에도 침투하였다. 그후 물을 떨어뜨려 보았으나 글씨는 물에 번지지 않았다.

또한 이 재박리성 라벨을 12mm×24mm의 크기로 잘라내어 직경 18mm의 유리관에 감았더니 라벨은 조금도 일어나지 않고 전면이 시험관에 점착한 상태로 있었다.

■ 실시 예3

두께 24 μ m의 염화비닐리덴 수지(크레탈론(吳羽化学工業)) 필름상에 실시예1에서 얻은 점착성 미소립자를 초산에틸 속에 분산시킨 분산액(고형분5중량%)을 스프레이 건으로 필름의 앞뒤에 도포하고 건조시켜 양면 재박리성 시트를 얻었다. 이것을 도화지상에 놓고 위에서부터 박리지를 대고 가볍게 눌렀다. 박리지를 제거하고 난 후 여러가지 형태로 자른 색지를 붙였다 떼었다가 했으나 색지는 찢어지지 않았고 또 점착제가 색지에 붙는 일도 없었다.

■ 실시 예4

두께 36 μ m의 염화비닐리덴 수지(제온200(일본제온(주)제), 염화비닐리덴 수지분 70중량부, 백색안료 30중량부로 조성) 필름에 실시예1의 (1)에서 얻은 점착성 미소립자를 나이프 코터로 도포하여 건조시키는 것에 의해 점착성 미소립자의 두께(후도계로 측정한 것) 4 μ m의 재박리성시트를 얻었다. 이 시트는 매우 유연했다.

다음으로 이 시트를 6mm×12mm의 크기로 잘라내어 라벨을 얻었다. 이것을 직경 4mm의 플라스틱봉 ABS에 부착해 보았으나 조금도 일어나지 않았다.

또 같은 라벨을 노트표지에 부착하여 180℃의 다리미로 가압, 가열하였더니 실시예2와 마찬가지로 노트표면에 접촉하여 떼는 것이 불가능했다. 또 그후에 손가락으로 문지르자 라벨의 모서리가 찢어졌는데 두께를 느낄 수 없었다.

■ 비교 예1

두께 50 μ m의 포화 폴리에스테르 필름상에 실시예1의 (1)에서 얻은 점착성 미소립자를 나이프 코터로 도포하여 후도계로 점착성 미소립자 층의 두께가 7 μ m인 반투명성 재박리성 시트를 얻었다. 이것을 노트표지에 부착하여 떼어 냈을 때 상당량의 점착제가 잔류하고 있음을 알 수 있었다.

■ 비교 예2

두께 100 μ m의 상질지에 5중량%의 염화비닐리덴 수지/(플루엔/NEX)를 두께 0.5 μ m의 염화비닐리덴 수지층이 되도록 나이프 코터로 도포한다. 그 표면에 실시예1의 (1)에서 얻은 점착성 미소립자를 두께 4 μ m로 나이프 코터로 도포, 건조시켜 재박리성 점착시트를 얻었다. 이것을 12mm×24mm의 크기로 잘라내어 재박리성 라벨을 얻었다. 이 라벨을 곧바로 18mm의 유리체 시험관에 감았더니 라벨의 네 모서리가 뜯 상태로 붙어 있었다.

【 발명의 효과 】

본발명의 재박리성 점착제는 점착성 미소립자 기재와 접하는 부분이 염화비닐리덴 수지의 평활한 면으로 이루어져 있기 때문에 점착성 미소립자가 확실히 강하게 기재에 접착, 고착될 수 있다. 또한 점착성 미소립자가 피착체상에 잔류하는 일없이 양질의 재박리성 점착체로서의 역할을 다 할 수 있다.

또한 기재가 지지체상에 염화비닐리덴 수지 필름을 가지고 성립되는 경우에는 지지체가 다공질체라 하더라도 점착성 미소립자가 접하는 부분은 염화 비닐리덴 수지면이므로 내수성이 부여된다. 본발명의 점착체를 피착체에 첩부한 후 열을 가하면 염화비닐리덴 수지가 용융하여 점착체 기재와 피착체의 핫멜트 점착체로서 작용한다. 즉 점착체로도 사용할 수 있다.